

**Family list**

1 family member for: **JP2001011080**

Derived from 1 application

**1 BENZOPYRAN-BASED COMPOUND AND ITS PRODUCTION**

**Inventor:** ENDO KYOKO; MURATA YUKICHI; (+2)    **Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**EC:**

**IPC:** H01L51/50; C07D491/22; C09B57/00 (+1)

**Publication info:** **JP2001011080 A** - 2001-01-16

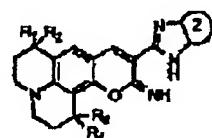
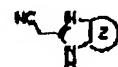
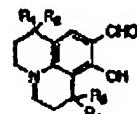
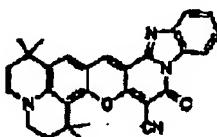
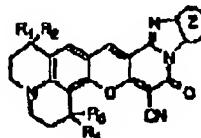
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BENZOPYRAN-BASED COMPOUND AND ITS PRODUCTION**

**Patent number:** JP2001011080  
**Publication date:** 2001-01-16  
**Inventor:** ENDO KYOKO; MURATA YUKICHI; OGATA TOMOYUKI; SATO YOSHIHARU  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
 - International: H01L51/50; C07D491/22; C09B57/00; C09K11/06; H05B33/12; H05B33/14; H01L51/50; C07D491/00; C09B57/00; C09K11/06; H05B33/12; H05B33/14; (IPC1-7): C07D491/22; C09B57/00; C09K11/06; H05B33/14  
 - european:  
**Application number:** JP20000128917 20000428  
**Priority number(s):** JP20000128917 20000428; JP19990121969 19990428

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2001011080**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a new compound useful for a red-based fluorescent coloring matter having high excellent characteristics such as emission brightness, fastness and excellent luminous efficiency suitable in the field of an organic electric field light emission element. **SOLUTION:** This compound is shown by formula [R1 to R4 are each H or a 1-4C alkyl; ring Z is a (substitute) aromatic ring] such as a compound of formula II. The compound of formula I is obtained by reacting a compound of formula III (e.g. 1,1,7,7-tetramethyl-8-hydroxy-9-formyljulolidine, etc.), with a compound of formula IV (e.g. 2-benzimidazolylacetonitrile, etc.), generally in an inert solvent such as N,N-dimethylformamide, etc., in the presence of an inorganic or an organic basic condensation agent preferably at 0-50 deg.C for about 0.5-48 hours to synthesize a compound of formula V, then reacting the compound with malononitrile preferably at 50-200 deg.C for 0.5-48 hours and hydrolyzing the formed compound.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-11080

(P2001-11080A)

(43)公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51)Int.Cl.\*

C 07 D 491/22

C 09 B 57/00

C 09 K 11/06

識別記号

F I

マークド\*(参考)

C 07 D 491/22

C 09 B 57/00

Z

C 09 K 11/06

655

655

H 05 B 33/14

H 05 B 33/14

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2000-128917(P2000-128917)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(22)出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(72)発明者 遠藤 基子

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(31)優先権主張番号 特願平11-121969

(72)発明者 村田 勇吉

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(32)優先日 平成11年4月28日 (1999.4.28)

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

(33)優先権主張国 日本 (JP)

最終頁に続く

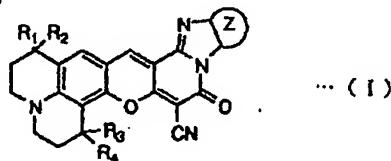
(54)【発明の名称】 ベンゾピラン系化合物及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 発光輝度が高く、堅牢性の良好な新規赤色系色素用ベンゾピラン系化合物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で示されるベンゾピラン系化合物。

【化1】



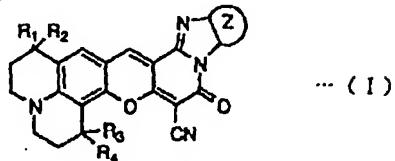
… (I)

(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各々独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表し、環Zは置換基を有していても良い芳香環を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表されるベンゾピラノ系化合物。

## 【化1】



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各々独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表し、環Zは置換基を有していても良い芳香環を表す。)

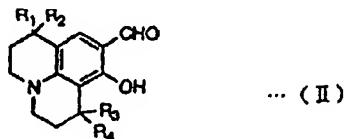
【請求項2】 一般式(I)に於いて、環Zが置換基を有していても良いベンゼン環またはナフタレン環である請求項1に記載のベンゾピラノ系化合物。

【請求項3】 一般式(I)に於いて、環Zにおける置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、アルコキカルボニル基から選ばれる基であることを特徴とする請求項1又は2に記載のベンゾピラノ系化合物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のベンゾピラノ系化合物からなる色素。

【請求項5】 下記一般式(II)で表される8-ヒドロキシ-9-ホルミルジュロリジン誘導体を、

## 【化2】



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各々独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。)

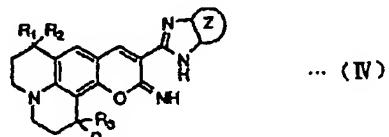
下記一般式(III)で表されるアセトニトリル類

## 【化3】



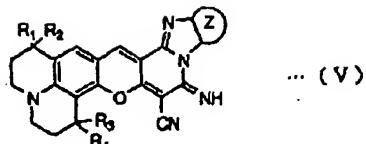
(式中、環Zは置換基を有していてもよい芳香族を表す)と反応させて、下記一般式(IV)で示されるクマリン系化合物

## 【化4】



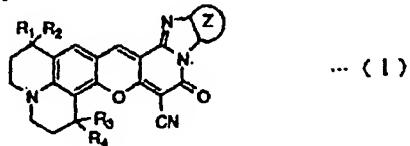
(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>及び環Zの定義は前記一般式(I)、(III)と同じ)を合成し、続いてマロノニトリルと反応させて、下記一般式(V)

## 【化5】



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>及び環Zの定義は前記一般式(I)、(III)と同じ)を得た後、加水分解することを特徴とする下記一般式(I)で示されるベンゾピラノ系化合物の製造方法。

## 【化6】



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各々独立に水素原子またはメチル基を表し、環Zは置換基を有していても良い芳香環を表す。)

20 【請求項6】 対向する陽極と陰極の間に有機層を有し、該有機層が請求項4記載の色素を含むことを特徴とする、有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、赤色系蛍光性色素として有用なベンゾピラノ系化合物及びその製造方法に関するものである。

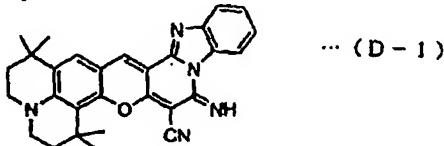
## 【0002】

【従来の技術】 従来、蛍光性色素は、樹脂、染料、インクなどの種々の材料の着色に利用されているが、近年その蛍光効率を利用して、薄膜発光素子等の電子機器分野への用途が開発されている。蛍光性色素については種々の構造及び発光色の色素が知られているが、特に電子機器分野等で要求される赤色に高輝度で発光し、さらに堅牢度の優れた化合物は少ない。

30 【0003】 ベンゾピラノ系化合物が有機電界発光素子(有機EL素子)の発光色素として用いられるることは広く知られている。例えば、特開平10-60427号公報には、下記(D-1)に示すジュロリジン構造を有するベンゾピラノ系化合物を使用して赤色発光が得られた例が開示されている。

## 【0004】

## 【化7】

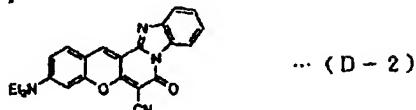


【0005】 また、特開平6-316649号公報に50 は、下記(D-2)に示すベンゾピラノ系化合物を使用

して赤色蛍光が得られた例が開示されている。

【0006】

【化8】



【0007】しかし、これらのベンゾピラン系化合物は、いずれも蛍光波長が短かく、赤色としては不十分である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】かかる事情を鑑み、蛍光性色素化合物においては、特に鮮色な赤色蛍光を示し、かつ優れた発光性能を有する色素の開発が求められている。本発明は発光輝度が高く、堅牢性、発光効率などの特性の優れた新規赤色系蛍光性色素の提供を目的とするものである。

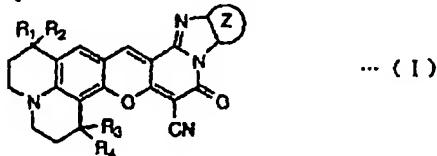
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、ジュロリジン環を有するベンゾピラン系化合物の構造式(D-1)において、イミンにかえてカルボニル基を導入することによって、優れた性能を有する赤色系蛍光性色素が得られることを見出し本発明を達成した。ジュロリジン環を有してカルボニル型の赤色系蛍光性色素は未だ知られておらず新規な色素である。

【0010】即ち、本発明の要旨は下記一般式(I)で示されるベンゾピラン系化合物に存する。

【0011】

【化9】



【0012】(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各々独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表し、環Zは置換基を有していても良い芳香環を表す。)

本発明はまた、一般式(I)で示される化合物からなる色素及びその製造方法にも関する。さらに本発明は、対

向する陽極と陰極の間に有機層を有し、該有機層が一般式(I)の化合物からなる色素を含むことを特徴とする、有機電界発光素子にも関する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のベンゾピラン系化合物は前記一般式(I)で示されるジュロリジン環を有するクマリン系化合物を有するものであって、カルボニル基を有している化合物であることが特徴である。

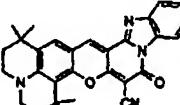
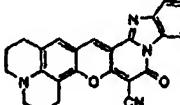
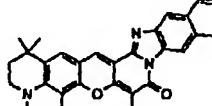
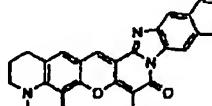
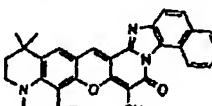
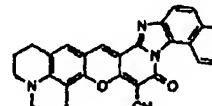
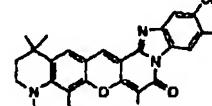
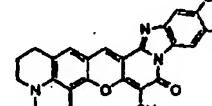
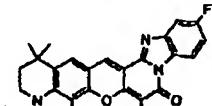
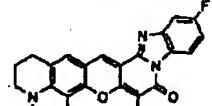
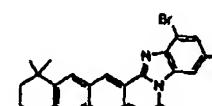
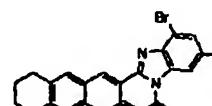
- 10 【0014】一般式(I)において、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各々独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、好ましくは水素原子またはメチル基であり、より好ましくはメチル基である。中でもR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>が全て水素原子であるかメチル基であるのが好ましく最も好ましくはR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>が全てメチル基である場合である。一般式(I)において、環Zは置換基を有していてもよい芳香族環を表し、芳香族環としてはベンゼン環、ナフタレン環が挙げられ、中でもベンゼン環が好ましい。環Zがベンゼン環の場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。置換基がハロゲン原子の場合、例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子が挙げられ、中でも塩素原子、臭素原子、フッ素原子が好ましく用いられる。置換基がアルキル基である場合、置換基の炭素の総数1～8、好ましくは1～4のアルキル基が挙げられ、置換基がアルコキシ基である場合、炭素数1～8、好ましくは1～4のアルコキシ基が挙げられ、特にメトキシ基が好ましい。置換基がアルコキシカルボニル基を表す場合、アルコキシ部の炭素数1～8、好ましくは1～4のアルコキシカルボニル基が挙げられる。環Zがベンゼン環である場合、置換基の数は0から4を表し、中でも0から2が好ましい。
- 20 【0015】環Zがナフタレン環である場合、ベンゾピラン骨格への置換位置は特に限定されないが、上記ベンゼン環に準ずる置換基が挙げられるが、特には無置換のものが好ましい。本発明のベンゾピラン系化合物の代表例を下記の表-1に示すが、本発明化合物はこれに限定されるものではない。

【0016】

【表1】

表-1  
5

6

No.		No.	
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	
9		10	
11		12	

【0017】

【表2】

表-1 (続き)  
7

8

No.		No.	
13		14	
15		16	
17		18	
19		20	
21		22	
23		24	

【0018】

\* \* 【表3】

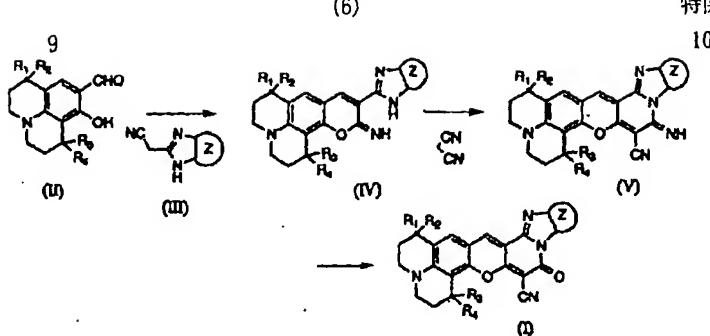
表-1 (続き)

No.		No.	
25		26	
27		28	
29		30	

【0019】一般式(1)で示される本発明のベンゾピラン系化合物は、例えば下式に従って製造することができる。

【0020】

【化10】



【0021】(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は各々独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表し、環Zは置換基を有していても良い芳香環を表す。)

一般式 (II) で示される 8-ヒドロキシ-9-ホルミルジュロリン誘導体を一般式 (III) で示されるアセトニトリル類と反応させて一般式 (IV) で示される化合物を得る。

【0022】反応は通常、不活性溶媒中で実施される。使用される不活性溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ニトロベンゼン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブまたは低級アルコールなどが挙げられるが、これらのうち、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンが好適である。溶媒の使用量は、上記の一般式(II)で示される化合物に対して通常5～50重量倍、好ましくは5～15重量倍程度がよい。

【0023】反応は適當な無機あるいは有機塩基性結合剤の存在下で実施される。無機塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物などが挙げられる。有機塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、イミダゾール、ジエチルアミン、ビペラジン、ビペリジン、ピロール、ピロリジン等が挙げられる。また、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルコラート等も挙げられるが、これらのうち、水酸化ナトリウム、ピリジン、ビペリジン、ナトリウムエチラートが好適である。この塩基の使用量は、一般式(II)で示される化合物に対して、0.9~10倍モルの範囲で良いが、好ましくは、0.9~3倍モル程度が適當である。

【0024】反応温度は0℃から200℃の範囲、好ましくは0℃から50℃、反応時間は0.5～48時間程度である。反応終了後、反応液を冷却し、析出した結晶を濾過し、メタノールまたは水で洗浄し乾燥すれば目的物が得られる。また、冷却しても晶出しない場合には、反応液をメタノールか水に放出し、析出した結晶を濾過し、メタノールまたは水で洗浄し乾燥すれば目的物が得られる。メタノールか水に放出しても析出しない場合に

10 は、酢酸エチル、ジクロロメタン等で抽出し、洗浄、乾燥、濃縮すれば良い。生成物は必要に応じて再結晶またはカラムクロマトグラフィーにより精製すれば良いが、精製せずに次工程に進めることが可能である。

【0025】得られた一般式(IV)で示される化合物をマロノニトリルと反応させて、一般式(V)で示される化合物を得る。反応は通常、不活性溶媒中で実施される。使用される不活性溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ニトロベンゼン、メチセルソルブ、エチルセルソルブ、ダイグライト、トリグライトなどが挙げられるが、これらのうち、N,N-ジメチルホルムアミド、マチルセルソルブ、ダイグライトが好適である。溶媒の使用量は、上記の一般式(IV)で示される化合物に対して通常5~50重量倍、好ましくは5~15重量倍程度がよい。

【0026】反応温度は20℃から300℃の範囲、好ましくは50℃から200℃、反応時間は0.5～48時間程度である。反応終了後、反応液を冷却し、析出した結晶を濾過し、メタノールまたは水で洗浄し乾燥すれば目的物が得られる。また、冷却しても晶出しない場合には、反応液をメタノールか水に放出し、析出した結晶を濾過し、メタノールまたは水で洗浄し乾燥すれば目的物が得られる。メタノールか水に放出しても析出しない場合には、酢酸エチル、ジクロロメタン等で抽出し、洗浄、乾燥、濃縮すれば良い。生成物は必要に応じて再結晶またはカラムクロマトグラフィーにより精製すれば良いが、精製せずに次工程に進めることも可能である。

【0027】得られた一般式(V)で示される化合物を  
40 加水分解することにより、一般式(I)で示されるベン  
ゾピラン系化合物を得る。反応は通常、酸性水溶液中で  
実施される。使用する酸としては、塩酸、硫酸等の無機  
酸が好適である。反応の進行により、低級アルコール等  
の併用も好ましい。

【0028】反応温度は0℃から300℃の範囲、好ましくは0℃から200℃、反応時間は0.5~48時間程度である。反応終了後、反応液を冷却し、析出した結晶を濾過し、メタノールまたは水で洗浄し乾燥すれば目的物が得られる。また、冷却しても晶出しない場合には、反応液をメタノールか水に放し出し、析出した結晶を

濾過し、メタノールまたは水で洗浄し乾燥すれば目的物が得られる。メタノールか水に放出しても析出しない場合には、酢酸エチル、ジクロロメタン等で抽出し、洗浄、乾燥、濃縮すれば良い。生成物は必要に応じて再結晶またはカラムクロマトグラフィーにより精製すれば良い。

【0029】このようにして製造される本発明のベンゾピラン系化合物は、水不溶性の色素として用いるのが好ましく、各種樹脂、塗料、インクなどの着色、繊維の染色の他に、色素レーザ、有機EL（有機電界発光）素子、蛍光標識試薬、蛍光コレクタ、蛍光センサ、シンチレータ、光ファイバ用増幅器などの色素に好適で、特に樹脂の着色用又は有機EL素子用などに使用される赤色系蛍光性色素として工業的に極めて有用である。

【0030】以下に、一般式（I）で示される化合物からなる色素を用いた有機電界発光素子について、図面を参照しつつ説明する。本発明の有機電界発光素子は、対向する陽極と陰極の間に有機層を有し、該有機層が一般式（I）の化合物からなる色素を含むことを特徴とする。図1は本発明の有機電界発光素子の、基本的な実施の形態を示す模式的な断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。

【0031】なお本発明における「有機層」とは、陽極と陰極の間に位置する、実質的に有機物からなる層を意味し、これらの層は本発明の性能を損なわない範囲で無機物を含んでいてもよい。具体的には、例えば図1で表される構造の素子における正孔輸送層4や電子輸送層5などが「有機層」に相当する。基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低すぎると、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板のどちらか片側もしくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0032】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層4への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或は、ポリ（3-メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。

【0033】陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀な

どの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる（Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年）。陽極2は異なる2種以上の物質を積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1の厚みと同程度でもよい。また、さらには上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0034】陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層4に用いられる正孔輸送材料としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的な要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、Tgとして70°C以上の値を有する材料が望ましい。

【0035】このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物（特開昭59-194393号公報）、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン（特開平5-234681号公報）、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン（米国特許第4,923,774号）、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン（米国特許第4,764,625号）、 $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha$ '-テトラメチル- $\alpha$ , $\alpha$ '-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）-p-キシリレン（特開平3-269084号公報）、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体（特開平4-129271号公報）、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物（特開平4-175395号公報）、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン（特開平4-264189号公報）、スチリル構造を有する芳香族ジアミン（特開平4-290851号公報）、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの（特開平4-304466号公報）、スターバースト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ベン

ジルフェニル化合物（特開平4-364153号公報）、フルオレン基で3級アミンを連結したもの（特開平5-25473号公報）、トリアミン化合物（特開平5-239455号公報）、ビスジピリジルアミノビフェニル（特開平5-320634号公報）、N,N,N-トリフェニルアミン誘導体（特開平6-1972号公報）、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン（特開平7-138562号公報）、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体（特開平7-252474号公報）、ヒドラゾン化合物（特開平2-311591号公報）、シラザン化合物（米国特許第4,950,950号公報）、シラナミン誘導体（特開平6-49079号公報）、ホスファミン誘導体（特開平6-25659号公報）、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてよい。

【0036】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン（Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年）、ポリフォスファゼン（特開平5-310949号公報）、ポリアミド（特開平5-310949号公報）、ポリビニルトリフェニルアミン（特開平7-53953号公報）、トリフェニルアミン骨格を有する高分子（特開平4-133065号公報）、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子（Synthetic Metals, 55-57巻, 4163頁, 1993年）、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート（J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年）等の高分子材料が挙げられる。

【0037】上記の正孔輸送材料を塗布法或は真空蒸着法により前記陽極2上に積層することにより正孔輸送層4を形成する。塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種又は2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンドルコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0038】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板1上の陽極2上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0039】正孔輸送層4の上には電子輸送層5が設けられる。電子輸送層5に用いられる電子輸送材料としては、陰極8からの電子注入効率が高く、かつ、注入され

た電子を効率よく正孔輸送層4の方向へ輸送することができる必要がある。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい材料であることが要求される。

【0040】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物（特開昭57-51781号公報）、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、

- 10 10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322362号公報）、混合配位子アルミニウムキレート錯体（特開平5-198377号公報、特開平5-198378号公報、特開平5-214332号公報、特開平6-172751号公報シクロペンタジエン誘導体（特開平2-289675号公報）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号公報）、オキサジアソール誘導体（特開平2-216791号公報）、ビスチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号公報、同3-791号公報）、クマリン化合物（特開平2-191694号公報、同3-792号公報）、希土類錯体（特開平1-256584号公報）、ジスチリルピラジン誘導体（特開平2-252793号公報）、p-フェニレン化合物（特開平3-33183号公報）、チアジアゾロピリジン誘導体（特開平3-37292号公報）、ピロロピリジン誘導体（特開平3-37293号公報）、ナフチリジン誘導体（特開平3-203982号公報）、シロール誘導体（日本化学会第70春季年会, 2D1 02及び2D1 03, 1996年）などが挙げられる。

【0041】電子輸送層5の膜厚は、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmである。電子輸送層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。前記一般式(I)で表される化合物は、正孔輸送層4および/または電子輸送層5にドープされ発光する。例えば、電子輸送層5にドープされた場合、前述の電子輸送材料がホスト材料の役割を果たし、正孔輸送層4にドープされた場合には、前述の芳香族アミン化合物やヒドラゾン化合物などの正孔輸送材料がホスト材料として働く。以下、本発明のベンゾピラン系化合物がドープされた層を「発光層」と称する。

【0042】前記一般式(I)で表されるベンゾピラン誘導体がドープされる領域は、発光層の全体であってもその一部分であってもよく、層の膜厚方向において均一にドープされても、膜厚方向において濃度分布があつても構わない。なお、前記一般式(I)で表される化合物のドープされる量は、ホスト材料に対して $10^3$ ~10重量%が好ましい。

【0043】前記一般式(I)で表されるベンゾピラン誘導体は、溶液状態で強い蛍光を示し、ホスト材料にドープされた場合素子の発光効率が向上する。前記一般式(I)で表されるベンゾピラン誘導体の、発光層へのド

ープは、ホストとなる層の形成方法に準じ、塗布法或は真空蒸着法による該層形成時に行われる。

【0044】塗布法の場合は、例えば電子輸送材料と、前記一般式(1)で表されるベンゾピラン誘導体、さらに必要により、電子のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピンドルコート法などの方法により正孔輸送層4上に塗布し、乾燥して発光層を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと電子移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50重量%以下が好ましい。

【0045】真空蒸着法の場合には、例えば、電子輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、前記一般式(1)で表されるベンゾピラン誘導体を別のルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-6}$  Torr程度にまで排気した後、各々のルツボを同時に加熱して蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したもの同一のルツボを用いて蒸発させてもよい。

【0046】正孔輸送層4にドープする場合も、同様に行う。陰極8は、電子輸送層5(該層に本発明のベンゾピラン系化合物がドープされているときには「発光層」)に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。陰極8の膜厚は通常、陽極2と同様である。

【0047】なお、低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層すると、素子の安定性を増すため好ましい。また、陰極8と、隣接する有機層(例えば電子輸送層5や、後述する電子注入層6)とのコンタクトを向上させるために、図2に示すように、両者の間に陰極界面層7を設けてもよい。この陰極界面層7に用いられる化合物としては、芳香族ジアミン化合物(特開平6-267658号公報)、キナクリドン化合物(特開平6-330031号公報)、ナフタセン誘導体(特開平6-330032号公報)、有機シリコン化合物(特開平6-325871号公報)、有機リン化合物(特開平5-325872号公報)、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物(特開平8-60144号公報)、N-ビニルカルバゾール重合体(特開平8-60145号公報)等が例示できる。

【0048】陰極界面層7の膜厚は、通常、2~100nm、好ましくは5~30nmである。陰極界面層7を設ける代わ

りに、電子輸送層または電子注入層の陰極界面近傍に上記陰極界面層の材料を50重量%以上含む領域を設けてよい。図1の構成の素子では、正孔輸送層4は陽極2から正孔を受けとる(正孔注入)機能と、受けとった正孔を電子輸送層5へ運ぶ(正孔輸送)機能を果たしており、電子輸送層5は、陰極8から受け取った電子を正孔輸送層4へ運ぶ(電子輸送)機能をも果たしている。

【0049】しかし本発明の素子の、更なる発光特性や駆動安定性の向上のために、例えば図2に示す様に、電子輸送層5と陰極8の間に電子注入層6を設けたり、図3に示す様に陽極2と正孔輸送層4の間に陽極バッファ層3を設けるなど、機能毎に層を分ける構造、すなわち機能分離型の素子にすることも可能である。図2および図3に示すように、電子輸送層5と陰極8の間に電子注入層6を設けることにより、素子の発光効率をさらに向上させることができるとある。この電子注入層6に用いられる材料には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。この様な電子輸送材料としては、既に電子輸送層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体(Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年他)やそれらをポリメタクリル酸メチル(PMMA)等の樹脂に分散した系(Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン(Phys. Stat. Sol. (a), 142巻, 489頁, 1994年)、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。

【0050】電子注入層6の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。さらに、陽極2と正孔輸送層4のコンタクトを向上させるために、図3に示す様に、陽極バッファ層3を設けることが考えられる。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300°C以上、ガラス転移温度としては100°C以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。この目的のために、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、スターバスト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ヒドラゾン化合物(特開平4-320483号公報)、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体(特開平4-220995号公報)、p-(9-アントリル)-N,N-ジ-p-トリルアニリン(特開平3-111485号公報)、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン(特開平4-145192号公報)、ポリアニリン(Appl. Phys. Lett., 64巻, 1245頁, 1994年参照)等の有機化合物や、スペッタ・カーボン膜(特開平8-31573号公報)や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、

モリブデン酸化物等の金属酸化物（第43回応用物理学関係連合講演会、27a-SY-9、1996年）が報告されている。

【0051】上記陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィリン化合物又はフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる：

#### ポルフィン

- 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン
- 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンコバルト(II)
- 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(I)
- 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)
- 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンバナジウム(IV)オキシド
- 5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィン29H, 31H-フタロシアニン

#### 銅(II)フタロシアニン

#### 亜鉛(II)フタロシアニン

#### チタンフタロシアニンオキシド

#### マグネシウムフタロシアニン

#### 鉛フタロシアニン

#### 銅(II)4', 4'', 4'''-テトラアザ-29H, 31H-フタロシアニン

陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。

【0052】以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは10~50nmである。図1~図3は、本発明で採用される素子構造の一例を示すものであって、本発明はこれら図示のものに限定されるものではない。例えば、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極8、電子輸送層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2および図3に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0053】本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

#### 【0054】

【実施例】以下に実施例及び試験例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例に

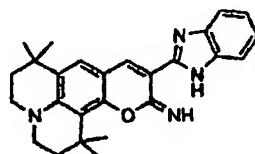
おける化合物のNo.は表-1の化合物のNo.に対応する。

#### 【実施例1】表-1の化合物No.1の合成

1, 1, 7, 7-Tetramethyl-8-hydroxy-9-formyljulolidine 1. 81g (6.6mmol) と2-Benzimidazolylacetonitrile 1. 04g (6.6mmol) にDMF 15mlを加え、Piperazine 0. 07g (9.2mmol) と酢酸0. 07g (1.1mmol) を加え、室温で24時間反応させた。反応液に水を添加し、析出した結晶を採取した。採取した粗生成物を真空中で乾燥し、2. 81gを得た。マススペクトル測定の結果、分子量は412であり、下記式(IV-a)を含むことが確認された。

#### 【0055】

#### 【化11】

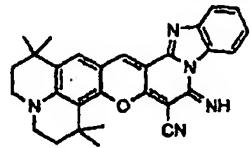


(IV-a)

【0056】得られた上記式(IV-a)2. 0gとマロノニトリル0. 32g (4.8mmol)にDiglyme 18mlを加え、140°Cで2時間反応させた。反応液に水を添加し、析出した結晶を採取した。採取した粗生成物を真空中で乾燥し、1. 94gを得た。この生成物はオレンジ色の鮮明な蛍光を示した。一部を単離確認しマススペクトル測定を行なったところ分子量は461であり、NMR、吸収スペクトル、及び蛍光スペクトルによる測定を行なった結果は下記の通りであり、合成した化合物は、下記式(V-a)であることが確認できた。

#### 【0057】

#### 【化12】



(V-a)

【0058】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, (δ=ppm)) : 40 1.33(s, 6H), 1.67(s, 6H), 1.85(dt, 4H), 3.42(dt, 4H), 7.23(s, 1H), 7.42(t, 2H), 7.80(d, 1H), 8.44(s, 1H), 8.80(d, 1H)

吸収スペクトル: λmax 565, 524 nm (溶媒: 塩化メチレン)

蛍光スペクトル: λmax 581 nm (溶媒: 塩化メチレン)

得られた上記式(V-a)0. 88gにエタノール12mlと塩酸水（濃塩酸：水=1:1）5. 8mlを加え、90°Cで4時間反応させた。反応液に水を加え得られた結晶を採取した。採取した結晶は、洗液が中性にな

るまで水洗した。真空中で乾燥し、0.4 g の結晶を得た。カラムクロマトグラフィーを3回行い、表-1の化合物No. 1の化合物4.8 mgを得た。この化合物は赤橙色の鮮明な蛍光を示した。

【0059】得られた固体の分析結果は次の通りであり、表-1のNo. 1の構造の化合物であることが確認された。

マススペクトル測定：分子量462

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, (δ=ppm)) :

1.34(s, 6H), 1.71(s, 6H), 1.85(dt, 4H), 3.42(dt, 4H), 7.34(s, 1H), 7.43(t, 2H), 7.80(d, 1H), 8.58(d, 1H), 8.68(s, 1H)

吸収スペクトル：λ<sub>max</sub> 569 nm (溶媒：塩化メチレン)

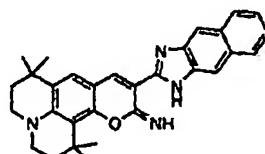
蛍光スペクトル：λ<sub>max</sub> 593 nm (溶媒：塩化メチレン)

【実施例2】表-1の化合物No. 3の合成

1,1,7,7-Tetramethyl-8-hydroxy-9-formyljulolidine 0.66 g (2.4mmol) と2-(1H-naphth[2,3-d]imidazolyl)acetonitrile 0.50 g (2.4mmol) にDMF 5 ml を加え、Piperazine 0.29 g (3.4mmol) と酢酸 0.02 g (0.4mmol) を加え、室温で24時間反応させた。反応液に水を添加し、析出した結晶を採取した。採取した粗生成物を真空中で乾燥し、1.18 g を得た。マススペクトル測定の結果、分子量は462であり、下記式(IV-b)を含むことが確認された。

【0060】

【化13】

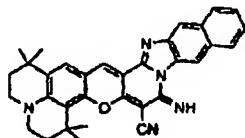


(IV-b)

【0061】得られた上記式(IV-b) 1.0 g とマロノニトリル 0.14 g (2.1mmol) にDiglyme 9 ml を加え、140℃で2時間反応させた。反応液に水を添加し、析出した結晶を採取した。採取した粗生成物を真空中で乾燥し、0.95 g を得た。この生成物はオレンジ色の鮮明な蛍光を示した。一部を単離確認した結果、分折結果は次の通りであり、下記式(V-b)であることが確認できた。

【0062】

【化14】



(V-b)

【0063】マススペクトル測定：分子量511

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, (δ=ppm)) :

1.34(s, 6H), 1.69(s, 6H), 1.84(dt, 4H), 3.42(dt, 4H), 7.23(s, 1H), 7.42(m, 2H), 8.02(m, 2H), 8.21(s, 1H), 8.43(s, 1H), 9.22(s, 1H)

吸収スペクトル：λ<sub>max</sub> 576 nm (溶媒：塩化メチレン)

蛍光スペクトル：λ<sub>max</sub> 594 nm (溶媒：塩化メチレン)

10 得られた上記式(V-b) 0.92 g にエタノール 12 ml と塩酸水（濃塩酸：水 = 1 : 1）6 ml を加え、90℃で8時間反応させた。反応液に水を加え得られた結晶を採取した。採取した結晶は、洗液が中性になるまで水洗した。真空中で乾燥し、0.77 g の結晶を得た。メタノールで懸洗後、カラムクロマトグラフィーを2回行い、表-1の化合物No. 3の化合物5.4 mgを得た。この化合物は赤色の鮮明な蛍光を示した。

【0064】得られた固体の分析結果は次の通りであり、表-1のNo. 3の構造の化合物であることが確認された。

マススペクトル測定：分子量512

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, (δ=ppm)) :

1.37(s, 6H), 1.72(s, 6H), 1.85(dt, 4H), 3.48(dt, 4H), 7.35(s, 1H), 7.48(m, 2H), 8.05(m, 2H), 8.23(s, 1H), 8.70(s, 1H), 9.04(s, 1H)

吸収スペクトル：λ<sub>max</sub> 582 nm (溶媒：塩化メチレン)

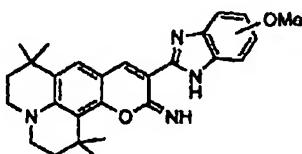
蛍光スペクトル：λ<sub>max</sub> 610 nm (溶媒：塩化メチレン)

30 【実施例3】表-1の化合物No. 25の合成

1,1,7,7-Tetramethyl-8-hydroxy-9-formyljulolidine 0.99 g (3.6mmol) と2-Methoxybenzimidazolylacetone 0.8 g (3.6mmol) にDMF 8 ml を加え、Piperazine 0.43 g (5.0mmol) と酢酸 0.04 g (1.1mmol) を加え、室温で24時間反応させた。反応液に水を添加し、析出した結晶を採取した。採取した粗生成物を真空中で乾燥し、1.22 g を得た。マススペクトル測定の結果、分子量は442であり、下記式(IV-c)を含むことが確認された。

【0065】

【化15】



(IV-c)

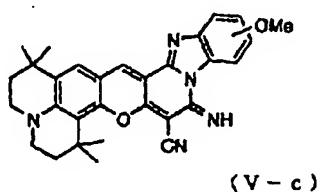
【0066】得られた上記式(IV-b) 1.2 g とマロノニトリル 0.18 g (2.7mmol) にDiglyme 11 ml を加え、140℃で2時間反応させた。反応液に水を添

50 50

加し、析出した結晶を採取した。採取した粗生成物を真空下で乾燥し、1. 17 gを得た。この生成物はオレンジ色の鮮明な蛍光を示した。マススペクトル測定の結果、分子量は491であり、下記式(V-c)を含有することが確認された。

[0067]

【化16】



【0068】得られた上記式 ( $V - c$ ) 1. 1 g にエタノール 15 ml と塩酸水 (濃塩酸: 水 = 1 : 1) 8 ml を加え、90°Cで4時間反応させた。反応液に水を加え得られた結晶を採取した。採取した結晶は、洗液が中性になるまで水洗した。真空下で乾燥し、0.80 g の結晶を得た。カラムクロマトグラフィーを2回を行い、表-1の化合物No. 25の化合物 20 mgを得た。この化合物は赤橙色の鮮明な螢光を示した。

【0069】得られた固体の分析結果は次の通りであり、表-1のNo. 25の構造の化合物であることが確認された。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ( $\delta$ =ppm) ) :

1.36(s, 6H), 1.71(s, 6H), 1.86(dt, 4H), 3.48(dt, 4H), 3.91(s, 3H), 7.05(d, 1H), 7.34(s, 1H), 7.70(s, 1H), 8.42(d, 1H), 8.63(s, 1H)

蛍光スペクトル:  $\lambda_{\text{max}} 604 \text{ nm}$  (溶媒: 塩化メチレン)

〔実施例4〕表-1の化合物No.1による樹脂の着色  
実施例1で製造された化合物0.05gをポリメチルメタクリレート(「アクリベットMD」三菱レーベン株式会社製品)100gに混合し、押し出し機を用いて20°Cで処理し、着色ペレットを作成した。このペレットを射出成形機で200°C×5分間で成形し、着色成形板を作成した。

【0070】得られた着色板は非常に強い蛍光性の橙色を示し、耐光性、耐移行性が優れていた。また射出成形の際、250℃で10分間滞留させたこと以外は上記と同様に成形した着色板の色調は、200℃×5分間で成形した着色板と同じ色調を示し、色素の熱分解による変化はなかった。

〔実施例5〕表-1の化合物N o. 3による樹脂の着色  
 実施例2で製造された化合物O. 05 gをポリメチルメタクリレート（「アクリベットMD」三菱レーベン株式会社製品）100 gに混合し、押し出し機を用いて200℃で処理し、着色ペレットを作成した。このペレットを射出成形機で200℃×5分間で成形し、着色成形板を作成した。得られた着色板は非常に強い蛍光性の赤色

を示し、耐光性、耐移行性が優れていた。

【0071】また射出成形の際、250℃で10分間滞留させたこと以外は上記と同様に成形した着色板の色調は、200℃×5分間で成形した着色板と同じ色調を示し、色素の熱分解による変化はなかった。

[実施例6] 表-1の化合物No. 25による樹脂の着色

実施例3で製造された化合物0.05gをポリメチルメタクリレート（「アクリペットMD」三共レーヨン株式

- 1 会社製品) 100gに混合し、押し出し機を用いて20℃で処理し、着色ペレットを作成した。このペレットを射出成形機で200℃×5分間で成形し、着色成形板を作成した。得られた着色板は非常に強い蛍光性の赤橙色を示し、耐光性、耐移行性が優れていた。

【0072】また射出成形の際、250℃で10分間滞留させたこと以外は上記と同様に成形した着色板の色調は、200℃×5分間で成形した着色板と同じ色調を示し、色素の熱分解による変化はなかった。

〔実施例7〕表-1の化合物No.1を用いた有機電界発光素子の作製

図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

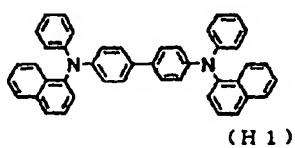
【0073】ガラス基板1にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積したもの(ジオマック社製;電子ビーム成膜品;シート抵抗15Ω)を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板をアセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空中度が $2 \times 10^{-6}$ Torr以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

【0074】上記装置内に配置されたセラミックるっぽに入れた、下記構造式(H1)で表される芳香族アミン化合物をるっぽの周囲のTa線ヒーターで加熱して真空容器内で蒸発させた。るっぽの温度は220～240℃の範

- 40 圏で、蒸発時の真空度は  $2.8 \times 10^{-6}$  Torr であった。このようにして、膜厚 60 nm の正孔輸送層 4 を蒸着した。蒸着時間は 3 分であった。

[0075]

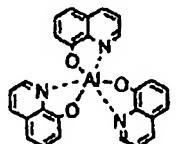
【化17】



として、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体（E 1）、及びドープする化合物として表-1 No. 1の化合物を各々別々のるつぼを用いて同時に加熱蒸着を行った。この時の各るつぼの温度は、化合物（E 1）に対しては275～285℃の範囲、化合物表-1 No. 1に対しては160～170℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $2.5 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着速度は0.3～0.4nm／秒で、蒸着時間は3分であった。結果として、膜厚30nmで表-1のNo. 1の化合物が化合物（E 1）に対して1重量%ドープされた電子輸送層（発光層）5が得られた。

【0077】

【化18】



(E 1)

【0078】引き続き、電子注入層6の材料として、アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体（E 1）を蒸着した。このときのるつぼの温度は315～350℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.2 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着時間は3分であった。結果として膜厚45nmの電子注入層6が得られた。上記の正孔輸送層4、電子輸送層（発光層）5、及び電子注入層6を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0079】ここで、電子注入層6までの蒸着を行った\*

表-2

素子	発光開始電圧 [V]	発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	発光効率 [lm/W]	輝度／電流 [cd/A]	駆動電圧 [V]
実施例7	3	9635	1.95	4	6

【0084】

【発明の効果】本発明のベンゾピラン系化合物は発光輝度が高く、堅牢性の良好な新規赤色系蛍光性色素化合物であり、蛍光性色素の種々の用途に利用することができる上に、蛍光性色素化合物の中間体としても工業的に極めて有用である。このような本発明のベンゾピラン系化合物は本発明の方法により製造することができる。

【0085】また本発明にて得られる有機電界発光素子は、特定の（本発明の）ベンゾピラン系化合物からなる色素を含有することにより、発光開始電圧、発光輝度、発光効率など、いずれの点についても従来公知のベンゾピラン系化合物を含む素子より優れた性能を有する。

【図面の簡単な説明】

\*素子を、一度真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極1のITOストライプと直交するよう素子を密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して、有機層と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr以下になるまで排気した。続いて陰極界面層7としてフッ化マグネシウムをモリブデンボードを用いて膜厚0.5nmとなるように蒸着した。蒸着時の真空度は $5 \times 10^{-6}$  Torrであった。

10 【0080】次いで、陰極8として、アルミニウムをモリブデンボードを用いて40nmの膜厚で蒸着した。アルミニウム蒸着時の真空度は $1.5 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着時間は1分30秒であった。さらに、銅をモリブデンボードを用いて40nmの膜厚で蒸着した。銅蒸着時の真空度は $1.5 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着時間は1分10秒であった。

【0081】以上の様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-2に示す。表-2において、発光

20 開始電圧は輝度が $1cd/m^2$ となる電圧、発光輝度は $250mA/cm^2$ の電流密度での値、発光効率は $100cd/m^2$ での値、輝度／電流は輝度－電流密度特性の傾きを、駆動電圧は $100cd/m^2$ での値を各々示す。

【0082】この素子は、橙色の一様な発光を示し、発光のピーク波長は590nm、であった。ホスト材料の発光のピーク波長は530nmである。

【0083】

【表4】

【図1】有機電界発光素子の実施の形態の一例を示す模式的断面図である。

40 【図2】実施例7で作成した有機電界発光素子の構造を示す模式的断面図である。

【図3】有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示す模式的断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 電子輸送層
- 6 電子注入層

(14)

特開2001-11080

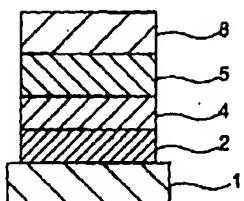
25

26

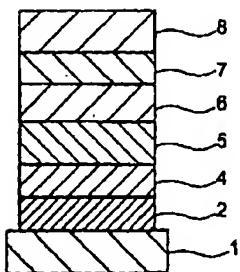
7 陰極界面層

\* \* 8 陰極

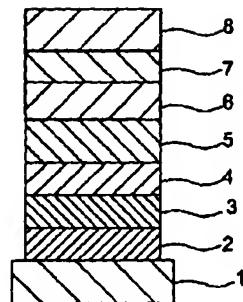
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72) 発明者 緒方 朋行

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内